

PCT/JP2004/012296

27. 8. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 24 SEP 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 8月27日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-303432

[ST. 10/C]: [JP2003-303432]

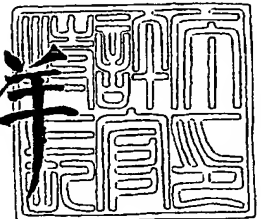
出 願 人
Applicant(s): 株式会社ニコン

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 8月16日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号 出証特2004-3072962

【書類名】 特許願
【整理番号】 03-01038
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C03B 20/00
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 3 丁目 2 番 3 号 株式会社ニコン内
 【氏名】 白井 健
【特許出願人】
 【識別番号】 000004112
 【氏名又は名称】 株式会社ニコン
【代理人】
 【識別番号】 100104776
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 佐野 弘
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 053246
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9605782

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

マスクのパターンを投影するための投影光学系の一端に配した露光光源を用いて前記マスクを照射し、前記投影光学系の他端に配した光学素子を介して前記パターンを半導体基板上に転写し、前記光学素子の表面と前記半導体基板の表面との間を所定の液体で満たした投影露光装置に使用される前記光学素子において、
前記光学素子は光学基板の表面に多層膜が成膜され、
該多層膜は前記液体から保護する保護機能と、
前記露光光源からの入射光が反射されるのを防止する反射防止機能と、
を備えていることを特徴とする光学素子。

【請求項 2】

前記多層膜は n 層 (n は整数) で構成され、
前記光学基板側から順次 1 層目、2 層目、 \dots 、最表層を n 層目として、
奇数番目の層は、隣接する前記光学基板又は隣接する偶数番目の層の屈折率に比して高屈折率を有する膜であり、
前記 1 層目乃至前記 n 層目は、全体として前記反射防止機能を備えていることを特徴とする請求項 1 に記載の光学素子。

【請求項 3】

前記液体が純水の場合、前記 n 層目の膜の純水に対する溶解度が 1.0×10^{-7} g/水 100 g 以下であり、前記液体によって溶解せず、
前記最表層の膜は前記保護機能を備えていることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の光学素子。

【請求項 4】

前記多層膜は 4 層で構成され、
前記 1 層目はフッ化ランタン (LaF_3) が成膜され、
前記 2 層目はフッ化マグネシウム (MgF_2) が成膜され、
前記 3 層目は酸化アルミニウム (Al_2O_3) が成膜され、
前記 4 層目は酸化シリコン (SiO_2) が成膜されていることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一つに記載の光学素子。

【請求項 5】

前記多層膜は 3 層で構成され、
前記 1 層目はフッ化ランタン (LaF_3) が成膜され、
前記 2 層目はフッ化マグネシウム (MgF_2) が成膜され、
前記 3 層目は酸化シリコン (SiO_2) 又は酸化アルミニウム (Al_2O_3) が成膜されていることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一つに記載の光学素子。

【請求項 6】

前記液体が純水の場合、前記最表層の膜は所定の期間前記保護機能を備えていることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の光学素子。

【請求項 7】

前記多層膜は 2 層で構成され、
前記 1 層目はフッ化ランタン (LaF_3) が成膜され、
前記 2 層目はフッ化マグネシウム (MgF_2) が成膜され、
ていることを特徴とする請求項 1、2 又は 6 のいずれか一つに記載の光学素子。

【請求項 8】

前記多層膜は 4 層で構成され、
前記 1 層目はフッ化ランタン (LaF_3) が成膜され、
前記 2 層目はフッ化マグネシウム (MgF_2) が成膜され、
前記 3 層目はフッ化ランタン (LaF_3) が成膜され、
前記 4 層目はフッ化マグネシウム (MgF_2) が成膜されていることを特徴とする請求項 1、2 又は 6 のいずれか一つに記載の光学素子。

【請求項 9】

前記最表層のフッ化マグネシウム (MgF_2) の膜厚は、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 7 又は 8 に記載の光学素子。

【請求項 10】

前記反射防止機能は、前記入射光の入射角度が 50° の時に、平均反射率が 2% 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか一つに記載の光学素子。

【請求項 11】

前記露光光源から ArF レーザ光を出射する投影露光装置に使用されることを特徴とする請求項 1 乃至 10 のいずれか一つに記載の光学素子。

【請求項 12】

前記光学基板は、蛍石であることを特徴とする請求項 1 乃至 11 のいずれか一つに記載の光学素子。

【請求項 13】

請求項 1 乃至 12 のいずれか一つに記載の光学素子を用いることを特徴とする投影露光装置。

【請求項 14】

前記露光光源は、ArF レーザ光であることを特徴とする請求項 13 に記載の投影露光装置。

【請求項 15】

前記光学基板は、蛍石であることを特徴とする請求項 13 又は 14 に記載の投影露光装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】光学素子及び投影露光装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば、半導体素子、撮像素子（CCD等）、液晶表示素子または薄膜磁気ヘッド等のデバイスを製造するためのリソグラフィ工程でマスクパターンを感光性の基板上に転写するために用いられる投影露光方法および装置に関し、さらに詳しくは液浸法を用いた投影露光装置に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体素子等を製造する際に、マスクとしてのレチクルのパターン像を投影光学系を介して、感光性の基板としてのレジストが塗布されたウエハ（又はガラスプレート等）上の各ショット領域に転写する投影露光装置が使用されている。従来は投影露光装置として、ステップ・アンド・リピート方式の縮小投影型の露光装置（ステッパ）が多用されていたが、最近ではレチクルとウエハとを同期走査して露光を行うステップ・アンド・スキャン方式の投影露光装置も注目されている。

【0003】

投影露光装置に備えられている投影光学系の解像度は、使用する露光波長が短くなるほど、また投影光学系の開口数が多いほど高くなる。そのため、集積回路の微細化に伴い、投影露光装置で使用する露光波長は年々短波長化しており、投影光学系の開口数も増大してきている。そして、現在主流の露光波長は、KrFエキシマレーザの248nmであるが、さらに短波長のArFエキシマレーザの193nmも実用化されている。

【0004】

また、露光を行う際には、解像度と同様に焦点深度（DOF）も重要となる。解像度R及び焦点深度 δ はそれぞれ以下の式で表される。

【0005】

$$R = k_1 \cdot \lambda / NA \quad (1)$$

【0006】

$$\delta = k_2 \cdot \lambda / NA^2 \quad (2)$$

ここで、 λ は露光波長、NAは投影光学系の開口数、 k_1 、 k_2 はプロセス係数である。

(1)式、(2)式より、解像度Rを高めるために、露光波長 λ を短くして、開口数NAを大きくすると、焦点深度 δ が狭くなることが分かる。従来より投影露光装置では、オートフォーカス方式でウエハの表面を投影光学系の像面に合わせ込んで露光を行っているが、そのためには焦点深度 δ はある程度広いことが望ましい。そこで、従来も位相シフトレチクル法、変形照明法、多層レジスト法など、実質的に焦点深度を広くする提案がなされている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記のとおり、従来の投影露光装置では、露光光の短波長化および投影光学系の開口数の増大によって、焦点深度が狭くなってきている。そして半導体集積回路の一層の高集積化に対応するために、露光波長のさらなる短波長も研究されており、このままでは焦点深度が狭くなり過ぎて、露光動作時のマージンが不足する恐れがある。

【0008】

そこで、実質的に露光波長を短くして、かつ焦点深度を広くする方法として、液浸法が提案されている。これは投影光学系の下面とウエハ表面との間を水、または有機溶媒等の液体で満たし、液体中での露光光の波長が、空気中の $1/n$ 倍（ n は液体の屈折率で通常1.2～1.6程度）になることを利用して解像度を向上すると共に、焦点深度を約 n 倍に拡大するというものである。

【0009】

この液浸法を、ステップ・アンド・リピート方式の投影露光装置に単に適用するものとする、1つのショット領域の露光を終了した後、次のショット領域にウエハをステップ移動する際に、投影光学系とウエハとの間から液体が出てしまうため、再び液体を供給しなければならず、また、液体の回収も困難になるという不都合がある。また、液浸法を仮にステップ・アンド・スキャン方式の投影露光装置に適用する場合、ウエハを移動させながら露光を行うため、ウエハを移動させている間も投影光学系とウエハの間には液体が満たされている必要がある。投影光学系と液体とが接するために、液体と接した投影光学系の先端部が液体によって浸食される可能性がある。特に該紫外波長で使用可能な蛍石 (CaF_2) やフッ化バリウム (BaF_2) などは水を浸液とした場合、その溶解度のため浸食される。浸食されると所望の光学性能が得られないという問題があった。

【0010】

本発明はかかる点に鑑み、液浸法を適用した場合に、投影光学系の先端部が液体によって浸食されない光学素子を提供することを目的とする。また、本発明はそのような光学素子が搭載された投影露光装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

請求項1に記載の発明は、マスクのパターンを投影するための投影光学系の一端に配した露光光源を用いて前記マスクを照射し、前記投影光学系の他端に配した光学素子を介して前記パターンを半導体基板上に転写し、前記光学素子の表面と前記半導体基板の表面との間を所定の液体で満たした投影露光装置に使用される前記光学素子において、前記光学素子は光学基板の表面に多層膜が成膜され、該多層膜は前記液体から保護する保護機能と、前記露光光源からの入射光が反射されるのを防止する反射防止機能とを備えていることを特徴とする。

【0012】

請求項2に記載の発明は、請求項1のの構成に加えて、前記多層膜は n 層 (n は整数) で構成され、前記光学基板側から順次1層目、2層目、・・・、最表層を n 層目として、奇数番目の層は、隣接する前記光学基板又は隣接する偶数番目の層の屈折率に比して高屈折率を有する膜であり、前記1層目乃至前記 n 層目は、全体として前記反射防止機能を備えていることを特徴とする請求項1に記載の光学素子。

【0013】

請求項3に記載の発明は、請求項1又は2の構成に加えて、前記液体が純水の場合、前記 n 層目の膜の純水に対する溶解度が $1.0 \times 10^{-7} \text{ g/水 } 100 \text{ g}$ 以下であり、前記液体によって溶解せず、前記最表層の膜は前記保護機能を備えていることを特徴とする。

【0014】

請求項4に記載の発明は、請求項1乃至3のいずれか一つの構成に加えて、前記多層膜は4層で構成され、前記1層目はフッ化ランタン (LaF_3) が成膜され、前記2層目はフッ化マグネシウム (MgF_2) が成膜され、前記3層目は酸化アルミニウム (Al_2O_3) が成膜され、前記4層目は酸化シリコン (SiO_2) が成膜されていることを特徴とする。

【0015】

請求項5に記載の発明は、請求項1乃至3のいずれか一つの構成に加えて、前記多層膜は3層で構成され、前記1層目はフッ化ランタン (LaF_3) が成膜され、前記2層目はフッ化マグネシウム (MgF_2) が成膜され、前記3層目は酸化シリコン (SiO_2) 又は酸化アルミニウム (Al_2O_3) が成膜されていることを特徴とする。

【0016】

請求項6に記載の発明は、請求項1又は2の構成に加えて、前記液体が純水の場合、前記最表層の膜は、所定の期間前記保護機能を備えていることを特徴とする。

【0017】

請求項7に記載の発明は、請求項1、2又は6のいずれか一つの構成に加えて、前記多層膜は2層で構成され、前記1層目はフッ化ランタン (LaF_3) が成膜され、前記2層

目はフッ化マグネシウム (MgF_2) が成膜されていることを特徴とする。

【0018】

請求項 8 に記載の発明は、請求項 1、2 又は 6 のいずれか一つの構成に加えて、前記多層膜は 4 層で構成され、前記 1 層目はフッ化ランタン (LaF_3) が成膜され、前記 2 層目はフッ化マグネシウム (MgF_2) が成膜され、前記 3 層目はフッ化ランタン (LaF_3) が成膜され、前記 4 層目はフッ化マグネシウム (MgF_2) が成膜されていることを特徴とする。

【0019】

請求項 9 に記載の発明は、請求項 7 又は 8 の構成に加えて、前記最表層のフッ化マグネシウム (MgF_2) の膜厚は、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

【0020】

請求項 10 に記載の発明は、請求項 1 乃至 9 のいずれか一つの構成に加えて、前記反射防止機能は、前記入射光の入射角度が 50° の時に、平均反射率が 2% 以下であることを特徴とする。

【0021】

請求項 11 に記載の発明は、請求項 1 乃至 10 のいずれか一つの構成に加えて、前記露光光源から ArF レーザ光を出射する投影露光装置に使用されることを特徴とする。

【0022】

請求項 12 に記載の発明は、請求項 1 乃至 11 のいずれか一つの構成に加えて、前記光学基板は、蛍石であることを特徴とする。

【0023】

請求項 13 に記載の発明は、請求項 1 乃至 12 のいずれか一つに記載の光学素子を用いたことを特徴とする。

【0024】

請求項 14 に記載の発明は、請求項 13 の構成に加えて、前記露光光源は、ArF レーザ光であることを特徴とする。

【0025】

請求項 15 に記載の発明は、請求項 14 の構成に加えて、前記光学基板は、蛍石であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0026】

請求項 1 乃至 5 に記載の発明によれば、前記光学素子は光学基板の表面に多層膜が成膜され、該多層膜は前記液体から保護する保護機能と、前記露光光源からの入射光が反射されるのを防止する反射防止機能とを備えているので、液体による浸食のない安定した光学素子を提供できる。したがって、液浸法を用いて解像度が高く焦点深度が深い高性能な光学素子を提供できる。

【0027】

請求項 6 乃至 9 に記載の発明によれば、請求項 1 又は 2 の効果に加えて、前記最表層の膜は、所定の期間前記保護機能を備えているので、例えば 10 年間液浸である水から保護することができる。したがって、液浸法を用いて解像度が高く焦点深度が深い高性能な光学素子を提供すると共に、所定の時間、液体による浸食のない安定した光学素子を提供できる。

【0028】

請求項 10 に記載の発明によれば、請求項 1 乃至 9 のいずれか一つの効果に加えて、前記露光ビームは、ArF レーザ光であるので、性能の高い解像度を得ることができる。

【0029】

請求項 11 に記載の発明によれば、請求項 1 乃至 10 のいずれか一つの効果に加え、前記光学素子の光学基板は蛍石であるので、ArF レーザ等短波長のレーザでも光学素子の使用が可能となる。

【0030】

請求項13乃至15に記載の発明によれば、請求項1乃至12のいずれか一つに記載の光学素子を用いる投影露光装置であるので、光学素子の先端が液体によって浸食されないため、浸食された光学素子を交換するために、装置の稼動をとめることがないので、最終製品を効率よく生産することができる。また、本発明の光学素子は、浸食されないため、光学特性が安定しているため、本発明を搭載した投影露光装置によって、生産される最終製品の品質が安定する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0031】

以下、図1～図14を用いて本発明の実施の形態について説明する。

【発明の実施の形態1】

【0032】

以下、本発明の実施の形態1について、図1～図2、図8～図14を参照して説明する。

【0033】

図1は、本発明の実施の形態1において使用される光学素子の構成を示す図である。ここで、光学素子1は、光学基板101と多層膜100の構成からなる。光学基板101は蛍石を用いた。多層膜100は光学基板101上に、順に1層目にフッ化ランタン（以下、 LaF_3 ）102、2層目にフッ化マグネシウム（以下、 MgF_2 ）103、3層目に酸化アルミニウム（以下、 Al_2O_3 ）108、4層目に酸化シリコン（以下、 SiO_2 ）104を成膜した4層構造である。浸液は水106であり、基板はレジストを塗布したシリコン107である。

【0034】

SiO_2 104や Al_2O_3 108の水に対する溶解度は、測定器の下限値 $1.0 \times 10^{-7} \text{ g/水100 g}$ を示す。したがって、 SiO_2 104や Al_2O_3 108は、水に対して溶けない物質であり、これら物質によって作成した膜は水に対する保護機能を有する。

【0035】

ここでは成膜方法は真空蒸着法で行った。なお、成膜方法は、この方法に限られることなく、緻密な構造を作製できる各種スパッタ法、イオンビームアシスト法、イオンプレーティング法であってもよい。

【0036】

LaF_3 102、 MgF_2 103、 Al_2O_3 108、 SiO_2 104の屈折率および λ を設計主波長とした光学的膜厚を表1に示す。

【表1】

	物質名	屈折率	光学的膜厚
液浸	水	1.44	—
4層目	SiO_2	1.55	0.12λ
3層目	Al_2O_3	1.85	0.54λ
2層目	MgF_2	1.43	0.66λ
1層目	LaF_3	1.69	0.60λ
光学基板	蛍石	1.50	—

【0037】

表1に示すように、1層目及び3層目の屈折率は、最隣接の物質の屈折率よりも高いことがわかる。表1に示した順序で多層膜100を光学基板101に成膜することによって、全体として多層膜100は、反射防止機能を有することができる。

【0038】

図2は、本発明の実施の形態1において使用される光学素子の波長193nmにおける角度反射特性を示す図である。ここで、ArF（波長193nm）エキシマレーザを用いた。図2から明らかなように、入射光20によるS偏光 R_s とP偏光 R_p との平均反射率 R_a は、入射角 $\theta = 40^\circ$ においても約0.3%以下となっており、入射角 $\theta = 50^\circ$ においても約0.5%以下となっており、非常に良好な特性を示しており十分使用可能である。

【実施例】

【0039】

以下、実施例に本発明による光学素子1を用いた投影露光装置による露光方法を開示する。これら実施例は実例によって説明されているが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【実施例1】

本発明の実施の形態1を実施した例を実施例1として、以下に示す。

【0040】

ここでは、本発明をステップ・アンド・リピート方式の投影露光装置で露光を行う場合に適用したものである。

【0041】

図8は、本例の投影露光装置の概略構成図である。図8において、露光光源としてのArFエキシマレーザ光源、オブティカル・インテグレータ（ホモジナイザー）、視野絞り、コンデンサレンズ等を含む照明光学系1から射出された波長193nmの紫外パルス光よりなる露光光ILは、レチクルRに設けられたパターンを照明する。レチクルRのパターンは、両側（又はウエハW側に片側）テレセントリックな投影光学系PLを介して所定の投影倍率 β （ β は例えば $1/4$ 、 $1/5$ 等）でフォトリソが塗布されたウエハW上の露光領域に縮小投影される。なお、露光光ILとしては、KrFエキシマレーザ光（波長248nm）、F2レーザ光（波長157nm）や水銀ランプのi線（波長365nm）等を使用してもよい。以下、投影光学系PLの光軸AXに平行にZ軸を取り、Z軸に垂直な平面内で図8の紙面に垂直にY軸を取り、図8の紙面に平行にX軸を取って説明する。

【0042】

レチクルRはレチクルステージRST上に保持され、レチクルステージRSTにはX方向、Y方向、回転方向にレチクルRを微動する機構が組み込まれている。レチクルステージRSTの2次元的位置、及び回転角はレーザ干渉計（不図示）によってリアルタイムに計測され、この計測値に基づいて主制御系14がレチクルRの位置決めを行う。

【0043】

一方、ウエハWはウエハホルダ（不図示）を介してウエハWのフォーカス位置（Z方向の位置）及び傾斜角を制御するZステージ9上に固定されている。Zステージ9は投影光学系PLの像面と実質的に平行なXY平面に沿って移動するXYステージ10上に固定され、XYステージ10はベース11上に載置されている。Zステージ9は、ウエハWのフォーカス位置（Z方向の位置）、及び傾斜角を制御してウエハW上の表面をオートフォーカス方式、及びオートレベリング方式で投影光学系PLの像面に合わせ込み、XYステージ10はウエハWのX方向、及びY方向の位置決めを行う。Zステージ9（ウエハW）の2次元的位置、及び回転角は、移動鏡12の位置としてレーザ干渉計13によってリアルタイムに計測されている。この計測結果に基づいて主制御系14からウエハステージ駆動系15に制御情報が送られ、これに基づいてウエハステージ駆動系15は、Zステージ9、XYステージ10の動作を制御する。露光時にはウエハW上の各ショット領域を順次露光位置にステップ移動し、レチクルRのパターン像を露光する動作がステップ・アンド

・リピート方式で繰り返される。

【0044】

さて、本例では露光波長を実質的に短くして解像度を向上すると共に、焦点深度は実質的に広くするために、液浸法を適用する。そのため、少なくともレチクルRのパターン像をウエハW上に転写している間は、ウエハWの表面と投影光学系PLのウエハ側の本発明の光学素子4の先端面（下面）との間に所定の液体7を満たしておく。投影光学系PLは、他の光学系を収納する鏡筒3と、その光学素子4とを有しており、光学素子4のみが液体7が接触するように構成されている。これによって、金属よりなる鏡筒3の腐食等が防止されている。液体7として、本例では例えば純水を使用する。純水は、半導体製造工場等で容易に大量に入手できると共に、ウエハ上のフォトリソストや光学レンズ等に対する悪影響がない利点がある。また、純水は環境に対する悪影響がないと共に、不純物の含有量が極めて低いため、ウエハの表面を洗浄する作用も期待できる。

【0045】

そして、波長が200nm程度の露光光に対する純水（水）の屈折率 n はほぼ1.44であるため、ArFエキシマレーザ光の波長193nmは、ウエハW上では $1/n$ 、即ち約134nmに短波長化されて高い解像度が得られる。更に、焦点深度は空气中に比べて約 n 倍、即ち約1.44倍に拡大されるため、空气中で使用する場合と同程度の焦点深度が確保できればよい場合には、投影光学系PLの開口数をより増加させることができ、この点でも解像度が向上する。

【0046】

また、液体としては、その他にも、露光光に対する透過性があるだけ屈折率が高く、投影光学系や基板表面に塗布されているフォトリソストに対して安定なものをを用いることも可能である。

【0047】

また、露光光としてF2レーザ光を用いる場合は、液体としてはF2レーザ光を透過可能な例えばフッ素系オイルや過フッ化ポリエーテル（PFPE）等のフッ素系の液体を用いればよい。

【0048】

その液体7は、その液体のタンク、加圧ポンプ、温度制御装置等からなる液体供給装置5によって、所定の排出ノズル等を介してウエハW上に温度制御された状態で供給され、その液体のタンク及び吸引ポンプ等からなる液体回収装置6によって、所定の流入ノズル等を介してウエハW上から回収される。液体7の温度は、例えば本例の投影露光装置が収納されているチャンバ内の温度と同程度に設定されている。そして、投影光学系PLの光学素子4の先端部をX方向に挟むように先端部が細くなった排出ノズル21a、及び先端部が広がった2つの流入ノズル23a、23b（図9参照）が配置されており、排出ノズル21aは供給管21を介して液体供給装置5に接続され、流入ノズル23a、23bは回収管23を介して液体回収装置6に接続されている。更に、その1対の排出ノズル21a、及び流入ノズル23a、23bをほぼ180°回転した配置の1対のノズル、及びその光学素子4の先端部をY方向に挟むように配置された2対の排出ノズル、及び流入ノズルも配置されている。

【0049】

図9は、図1の投影光学系PLの光学素子4の先端部4A及びウエハWと、その先端部4AをX方向に挟む2対の排出ノズル及び流入ノズルとの位置関係を示し、この図9において、先端部4Aの+X方向側に排出ノズル21aが、-X方向側に流入ノズル23a、23bがそれぞれ配置されている。また、流入ノズル23a、23bは先端部4Aの中心を通りX軸に平行な軸に対して扇状に開いた形で配置されている。そして、1対の排出ノズル21a、及び流入ノズル23a、23bをほぼ180°回転した配置で別の1対の排出ノズル22a、及び流入ノズル24a、24bが配置され、排出ノズル22aは供給管22を介して液体供給装置5に接続され、流入ノズル24a、24bは回収管24を介して液体回収装置6に接続されている。

【0050】

また、図10は、図8の投影光学系PLの光学素子4の先端部4Aと、その先端部4AをY方向に挟む2対の排出ノズル及び流入ノズルとの位置関係を示し、この図11において、先端部4Aの+Y方向側に排出ノズル27aが、-Y方向側に流入ノズル29a、29bがそれぞれ配置され、排出ノズル27aは供給管27を介して液体供給装置5に接続され、流入ノズル29a、29bは回収管29を介して液体回収装置6に接続されている。また、1対の排出ノズル27a、及び流入ノズル29a、29bをほぼ180°回転した配置で別の1対の排出ノズル28a、及び流入ノズル30a、30bが配置され、排出ノズル28aは供給管28を介して液体供給装置5に接続され、流入ノズル30a、30bは回収管30を介して液体回収装置6に接続されている。液体供給装置5は、供給管21、22、27、28の少なくとも一つを介して光学素子4の先端部4AとウエハWとの間に温度制御された液体を供給し、液体回収装置6は回収管23、24、29、30の少なくとも一つを介してその液体を回収する。

【0051】

次に、液体7の供給及び回収方法について説明する。

【0052】

図9において、実線で示す矢印25Aの方向(-X方向)にウエハWをステップ移動させる際には、液体供給装置5は、供給管21、及び排出ノズル21aを介して光学素子4の先端部4AとウエハWとの間に液体7を供給する。そして、液体回収装置6は、回収管23及び流入ノズル23a、23bを介してウエハW上から液体7を回収する。このとき、液体7はウエハW上を矢印25Bの方向(-X方向)に流れており、ウエハWと光学素子4との間は液体7により安定に満たされる。

【0053】

一方、2点鎖線で示す矢印26Aの方向(+X方向)にウエハWをステップ移動させる際には、液体供給装置5は供給管22、及び排出ノズル22aを使用して光学素子4の先端部4AとウエハWとの間に液体7を供給し、液体回収装置6は回収管24及び流入ノズル24a、24bを使用して液体7を回収する。このとき、液体7はウエハW上を矢印26Bの方向(+X方向)に流れており、ウエハWと光学素子4との間は液体7により満たされる。このように、本例の投影露光装置では、X方向に互いに反転した2対の排出ノズルと流入ノズルとを設けているため、ウエハWを+X方向、又は-X方向のどちらに移動する場合にも、ウエハWと光学素子4との間を液体7により安定に満たし続けることができる。

【0054】

また、液体7がウエハW上を流れるため、ウエハW上に異物が付着している場合であっても、その異物を液体7により流し去ることができるという利点がある。また、液体7は液体供給装置5により所定の温度に調整されているため、ウエハW表面の温度調整が行われて、露光の際に生じる熱によるウエハの熱膨張による重ね合わせ精度等の低下を防ぐことができる。従って、EGA(エンハンスド・グローバル・アライメント)方式のアライメントのように、アライメントと露光とに時間差のある場合であっても、ウエハの熱膨張により重ね合わせ精度が低下してしまうことを防ぐことができる。また、本例の投影露光装置では、ウエハWを移動させる方向と同じ方向に液体7が流れているため、異物や熱を吸収した液体を光学素子4の先端部4Aの直下の露光領域上に滞留させることなく回収することができる。

【0055】

また、ウエハWをY方向にステップ移動させる際にはY方向から液体7の供給及び回収を行う。

【0056】

即ち、図10において実線で示す矢印31Aの方向(-Y方向)にウエハをステップ移動させる際には、液体供給装置5は供給管27、排出ノズル27aを介して液体を供給し、液体回収装置6は回収管29及び流入ノズル29a、29bを使用して液体の回収を行

ない、液体は光学素子4の先端部4Aの直下の露光領域上を矢印31Bの方向（-Y方向）に流れる。また、ウエハを+Y方向にステップ移動させる際には、供給管28、排出ノズル28a、回収管30及び流入ノズル30a, 30bを使用して液体の供給及び回収が行われ、液体は先端部4Aの直下の露光領域上を+Y方向に流れる。これにより、ウエハWをX方向に移動する場合と同様に、ウエハWを+Y方向、又は-Y方向のどちらに移動する場合であっても、ウエハWと光学素子4の先端部4Aとの間を液体7により満たすことができる。

【0057】

なお、X方向、又はY方向から液体7の供給及び回収を行うノズルだけでなく、例えば斜めの方向から液体7の供給及び回収を行うためのノズルを設けてもよい。

【0058】

次に、液体7の供給量、及び回収量の制御方法について説明する。

図11は、投影光学系PLの光学素子4とウエハWとの間への液体の供給及び回収の様子を示し、この図4において、ウエハWは矢印25Aの方向（-X方向）に移動しており、排出ノズル21aより供給された液体7は、矢印25Bの方向（-X方向）に流れ、流入ノズル23a, 23bにより回収される。光学素子4とウエハWとの間に存在する液体7の量をウエハWの移動中でも一定に保つため、本例では液体7の供給量 V_i (m^3/s)と回収量 V_o (m^3/s)とを等しくし、また、XYステージ10（ウエハW）の移動速度 v に比例するように液体7の供給量 V_i 、及び回収量 V_o を調整する。即ち、主制御系14は液体7の供給量 V_i 、及び回収量 V_o を、以下の式により決定する。

【0059】

$$V_i = V_o = D \cdot v \cdot d \quad (3)$$

【0060】

ここで、図8に示すようにDは光学素子4の先端部の直径（m）、 v はXYステージ10の移動速度（ m/s ）、 d は投影光学系PLの作動距離（ワーキング・ディスタンス）（m）である。XYステージ10をステップ移動するときの速度 v は、主制御系14により設定されるものであり、D及び d は予め入力されているため、(3)式に基づいて液体7の供給量 V_i 、及び回収量 V_o を調整することで、図11の光学素子4とウエハWとの間には液体7が常時満たされる。

なお、投影光学系PLの作動距離 d は、投影光学系PLとウエハWとの間に液体7を安定して存在させるためには、できるだけ狭くすることが望ましい。しかしながら、作動距離 d が小さ過ぎるとウエハWの表面が光学素子4に接触する恐れがあるため、或る程度の余裕を持つ必要がある。そこで、作動距離 d は、一例として2mm程度に設定される。

【実施例2】

本発明の実施の形態1を実施した例を実施例2として、以下に示す。

ここでは、本発明をステップ・アンド・スキャン方式の投影露光装置で露光する場合に適用したものである。

【0061】

図12は、本例の投影露光装置の投影光学系PLAの下部、液体供給装置5、及び液体回収装置6等を示す正面図であり、この図11に対応する部分に同一符号を付して示す図12において、投影光学系PLAの鏡筒3Aの最下端の光学素子32は、先端部32Aが走査露光に必要な部分だけを残してY方向（非走査方向）に細長い矩形に削られている。走査露光時には、先端部32Aの直下の矩形の露光領域にレチクルの一部のパターン像が投影され、投影光学系PLAに対して、レチクル（不図示）が-X方向（又は+X方向）に速度 V で移動するのに同期して、XYステージ10を介してウエハWが+X方向（又は-X方向）に速度 $\beta \cdot V$ （ β は投影倍率）で移動する。そして、1つのショット領域への露光終了後に、ウエハWのステッピングによって次のショット領域が走査開始位置に移動し、以下ステップ・アンド・スキャン方式で各ショット領域への露光が順次行われる。

【0062】

本例においても走査露光中は液浸法の適用によって、光学素子32とウエハWの表面と

の間に液体 7 が満たされる。液体 7 の供給及び回収はそれぞれ液体供給装置 5 及び液体回収装置 6 によって行われる。

【0063】

図 13 は、投影光学系 P L A の光学素子 32 の先端部 32 A と液体 7 を X 方向に供給、回収するための排出ノズル及び流入ノズルとの位置関係を示し、この図 13 において、光学素子 32 の先端部 32 A の形状は Y 方向に細長い矩形になっており、投影光学系 P L A の光学素子 32 の先端部 32 A を X 方向に挟むように +X 方向側に 3 個の排出ノズル 21 a ~ 21 c が配置され、-X 方向側に 2 個の流入ノズル 23 a, 23 b が配置されている。

【0064】

そして、排出ノズル 21 a ~ 21 c は供給管 21 を介して液体供給装置 5 に接続され、流入ノズル 23 a, 23 b は回収管 23 を介して液体回収装置 6 に接続されている。また、排出ノズル 21 a ~ 21 c と流入ノズル 23 a, 23 b とをほぼ 180° 回転した配置に、排出ノズル 22 a ~ 22 c と流入ノズル 24 a, 24 b とを配置している。排出ノズル 21 a ~ 21 c と流入ノズル 24 a, 24 b とは Y 方向に交互に配列され、排出ノズル 22 a ~ 22 c と流入ノズル 23 a, 23 b とは Y 方向に交互に配列され、排出ノズル 22 a ~ 22 c は供給管 22 を介して液体供給装置 5 に接続され、流入ノズル 24 a, 24 b は回収管 24 を介して液体回収装置 6 に接続されている。

【0065】

そして、実線の矢印で示す走査方向（-X 方向）にウエハ W を移動させて走査露光を行う場合には、供給管 21、排出ノズル 21 a ~ 21 c、回収管 23、及び流入ノズル 23 a, 23 b を使用して液体供給装置 5 及び液体回収装置 6 によって液体 7 の供給及び回収を行い、光学素子 32 とウエハ W との間を満たすように -X 方向に液体 7 を流す。また、2 点鎖線の矢印で示す方向（+X 方向）にウエハ W を移動させて走査露光を行う場合には、供給管 22、排出ノズル 22 a ~ 22 c、回収管 24、及び流入ノズル 24 a, 24 b を使用して液体 7 の供給及び回収を行い、光学素子 32 とウエハ W との間を満たすように +X 方向に液体 7 を流す。走査方向に応じて液体 7 を流す方向を切り換えることにより、+X 方向、又は -X 方向のどちらの方向にウエハ W を走査する場合にも、光学素子 32 の先端部 32 A とウエハ W との間を液体 7 により満たすことができ、高い解像度及び広い焦点深度が得られる。

また、液体 7 の供給量 V_i (m³ / s)、及び回収量 V_o (m³ / s) は、以下の式により決定する。

【0066】

$$V_i = V_o = DSY \cdot v \cdot d \quad (4)$$

【0067】

ここで、DSY は光学素子 32 の先端部 32 A の X 方向の長さ (m) である。これによって走査露光中においても光学素子 32 とウエハ W との間を液体 7 により安定に満たすことができる。

【0068】

なお、ノズルの数や形状は特に限定されるものでなく、例えば先端部 32 A の長辺について 2 対のノズルで液体 7 の供給又は回収を行うようにしてもよい。なお、この場合には、+X 方向、又は -X 方向のどちらの方向からも液体 7 の供給及び回収を行うことができるようにするため、排出ノズルと流入ノズルとを上下に並べて配置してもよい。

【0069】

また、ウエハ W を Y 方向にステップ移動させる際には、第 2 の実施の形態と同様に、Y 方向から液体 7 の供給及び回収を行う。

図 14 は、投影光学系 P L A の光学素子 32 の先端部 32 A と Y 方向用の排出ノズル及び流入ノズルとの位置関係を示し、この図 14 において、ウエハ W を走査方向に直交する非走査方向（-Y 方向）にステップ移動させる場合には、Y 方向に配列された排出ノズル 27 a、及び流入ノズル 29 a, 29 b を使用して液体 7 の供給及び回収を行い、また、ウエ

ハを+Y方向にステップ移動させる場合には、Y方向に配列された排出ノズル28a、及び流入ノズル30a、30bを使用して液体7の供給及び回収を行う。また、液体7の供給量 V_i (m^3/s)、及び回収量 V_o (m^3/s)は、以下の式により決定する。

【0070】

$$V_i = V_o = DSX \cdot v \cdot d \quad (5)$$

【0071】

ここで、DSXは光学素子32の先端部32AのY方向の長さ(m)である。実施例1と同様に、Y方向にステップ移動させる際にもウエハWの移動速度 v に応じて液体7の供給量を調整することにより、光学素子32とウエハWとの間を液体7により満たし続けることができる。

【0072】

以上のようにウエハWを移動させる際には、その移動方向に応じた方向に液体を流すことにより、ウエハWと投影光学系PLの先端部との間を液体7により満たし続けることができる。

【0073】

なお、本発明は上述の実施の形態に限定されず、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の構成を取り得ることは勿論である。

【0074】

本発明の光学素子の光学基板は、レンズ形状としたが、これに限ることなく、従来の蛍石レンズと液体との間にカバーガラスとして、蛍石の板状光学基板に成膜し、本発明の光学素子とすることも可能である。

【0075】

[発明の実施の形態2]

【0076】

以下、本発明の実施の形態2について、図3及び図4を参照して説明する。

【0077】

図3は、本発明の光学素子1の構成を示す図である。光学素子1は、光学基板101と多層膜100の構成からなる。多層膜100は光学基板101上に、順に1層目にフッ化ランタン(以下、 LaF_3)102、2層目にフッ化マグネシウム(以下、 MgF_2)103、3層目に酸化アルミニウム(以下、 Al_2O_3)108を成膜した3層構造からなる。浸液は水106であり、基板はレジストを塗布したシリコン107である。

【0078】

LaF_3 102、 MgF_2 103、 Al_2O_3 108の屈折率および λ を設計主波長とした光学的膜厚を表2に示す。

【表2】

	物質名	屈折率	光学的膜厚
浸液	水	1.44	—
3層目	Al_2O_3	1.85	0.54λ
2層目	MgF_2	1.43	0.66λ
1層目	LaF_3	1.69	0.60λ
光学基板	蛍石	1.50	—

【0079】

表2に示すように、1層目の屈折率は、隣接する光学基板101及び2層目の MgF_2

103の屈折率よりも高いことがわかる。このような配置の屈折率にすることによって、全体として多層膜100は、反射防止機能を有することができる。

【0080】

図4は、本発明の実施の形態1において使用される光学素子の波長193nmにおける角度反射特性を示す図である。ここで、ArF（波長193nm）エキシマレーザを用いた。図4から明らかなように、入射光20によるS偏光 R_s とP偏光 R_p との平均反射率 R_a は、入射角 $\theta=40$ 度においても約0.3%以下となっており、入射角 $\theta=50$ 度においても約0.8%以下となっており、非常に良好な特性を示しており十分使用可能である。

【0081】

他の構成及び作用は、本発明の実施の形態1と同様であるので、同一の構成には同一の符号を付して、その説明を省略する。

【0082】

[発明の実施の形態3]

【0083】

以下、本発明の実施の形態3について、図5及び図7を参照して説明する。

【0084】

図5は、本発明の光学素子1の構成を示す図である。光学素子1は、光学基板101と多層膜100の構成からなる。多層膜100は光学基板101上に、順に1層目にフッ化ランタン（以下、 LaF_3 ）102、2層目にフッ化マグネシウム（以下、 MgF_2 ）103を成膜した2層構造からなる。浸液は水106であり、基板はレジストを塗布したシリコン107である。

【0085】

LaF_3 102、 MgF_2 103の屈折率および λ を設計主波長とした光学的膜厚を表3に示す。

【表3】

	物質名	屈折率	光学的膜厚
浸液	水	1.44	—
2層目	MgF_2	1.43	0.60λ
1層目	LaF_3	1.69	0.55λ
光学基板	蛍石	1.50	—

【0086】

表3に示すように、1層目の屈折率は、隣接する光学基板101及び2層目の MgF_2 103の屈折率よりも高いことがわかる。表1に示した順序で多層膜100を光学基板101に成膜することによって、全体として多層膜100は、反射防止機能を有することができる。

【0087】

図6は、本発明の実施の形態3において使用される光学素子の波長193nmにおける角度反射特性を示す図である。ここで、ArF（波長193nm）エキシマレーザを用いた。図6から明らかなように、入射光20によるS偏光 R_s とP偏光 R_p との平均反射率 R_a は、入射角 $\theta=40$ 度において約0.3%以下となっており、入射角 $\theta=50$ 度においても約2%以下となっており、十分使用可能である。

【0088】

MgF_2 103は水に対して幾分溶解度を持っている（文献値： 2×10^{-4} g/水1

00g) ため、長期間使用することで溶出していくが、本発明の実施の形態3では浸液は水(屈折率=1.44)であるため、 MgF_2 103が溶出しても光学性能の変化が比較的小さいという利点がある。

【0089】

図7は、 MgF_2 103の膜厚が半減(0.3λ)したときの光学素子のArF(波長193nm)エキシマレーザ10における、反射率と入射角θとの関係を示す図である。図7から明らかなように、入射光20によるS偏光 R_s とP偏光 R_p との平均反射率 R_a は、ほとんど変化しておらず、十分使用可能である。したがって、 MgF_2 103の膜厚を400nm程度に成膜することによって、およそ10年使用可能となる。

図5においては、 LaF_3 102, MgF_2 103の2層の多層膜100を用いて記載したが、 LaF_3 102, MgF_2 103を交互に積層させた4層構造の多層膜を用いても良い。

【0090】

他の構成及び作用は、本発明の実施の形態1と同様であるので、同一の構成には同一の符号を付して、その説明を省略する。

また、上述の実施形態においては、投影光学系PLと基板Pとの間を局所的に液体で満たす露光装置を採用しているが、特開平6-124873号公報に開示されているような露光対象の基板を保持したステージを液槽の中で移動させる液浸露光装置や、特開平10-303114号公報に開示されているようなステージ上に所定深さの液体槽を形成し、その中に基板を保持する液浸露光装置にも本発明を適用可能である。

【0091】

また、本発明は、特開平10-163099号公報、特開平10-214783号公報、特表2000-505958号公報等を開示されているように、ウエハ等の被処理基板を別々に載置してXY方向に独立に移動可能な2つのステージを備えたツインステージ型の露光装置にも適用できる。

【0092】

以上、本発明の光学素子1によれば、投影光学系の先端部が液体によって浸食されない。したがって、水等で浸食された光学素子1を交換するために、投影露光装置の稼働をとめることがないので、最終製品を効率よく生産することができる。

【0093】

また、本発明の光学素子1は、投影露光装置を稼働している所定の期間浸食されないで、光学特性が安定しており、本発明を搭載した投影露光装置によって、生産される最終製品の品質が安定する。

【図面の簡単な説明】

【0094】

【図1】図1は、本発明の実施の形態1において使用される光学素子の構成を示す図である。

【図2】図2は、同実施の形態1において使用される光学素子の波長193nmにおける角度反射特性を示す図である。

【図3】図3は、本発明の実施の形態2において使用される光学素子の構成を示す図である。

【図4】図4は、同実施の形態2において使用される光学素子の波長193nmにおける角度反射特性を示す図である。

【図5】図5は、本発明の形態3において使用される光学素子の構成を示す図である。

【図6】図6は、同実施の形態3において使用される光学素子の波長193nmにおける角度反射特性を示す図である。

【図7】図7は、同実施の形態3において使用される光学素子の第2層目の MgF_2 層の膜厚が半減した場合の波長193nmにおける角度反射特性を示す図である。

【図8】図8は、本発明の実施の形態1において使用される投影露光装置の概略構成

を示す図である。

【図 9】図 9 は、図 8 の投影光学系 P L の光学素子 4 の先端部 4 A と X 方向用の排出ノズル及び流入ノズルとの位置関係を示す図である。

【図 10】図 10 は、図 8 の投影光学系 P L の光学素子 4 の先端部 4 A と、Y 方向から液体の供給及び回収を行う排出ノズル及び流入ノズルとの位置関係を示す図である。

【図 11】図 11 は、図 8 の光学素子 4 とウエハ W との間への液体 7 の供給及び回収の様子を示す要部の拡大図である。

【図 12】図 12 は、本発明の実施の形態 1 ～ 3 において使用される投影露光装置の投影光学系 P L A の下端部、液体供給装置 5、及び液体回収装置 6 等を示す正面図である。

【図 13】図 13 は、図 12 の投影光学系 P L A の光学素子 3 2 の先端部 3 2 A と X 方向用の排出ノズル及び流入ノズルとの位置関係を示す図である。

【図 14】図 14 は、図 12 の投影光学系 P L A の光学素子 3 2 の先端部 3 2 A と、Y 方向から液体の供給及び回収を行う排出ノズル及び流入ノズルとの位置関係を示す図である。

【符号の説明】

【0095】

20…入射光

100…多層膜

101…光学（蛍石）基板

102…LaF₃ 層

103…MgF₂ 層

104…SiO₂ 層

108…AlO₃ 層

106…浸液（水）

107…レジスト塗布シリコン R…レチクル

P L…投影光学系

W…ウエハ

1、4、32、105…光学素子

5…液体供給装置

6…液体回収装置

7…液体

9…Z ステージ

10…X Y ステージ

14…主制御系

21, 22…供給管

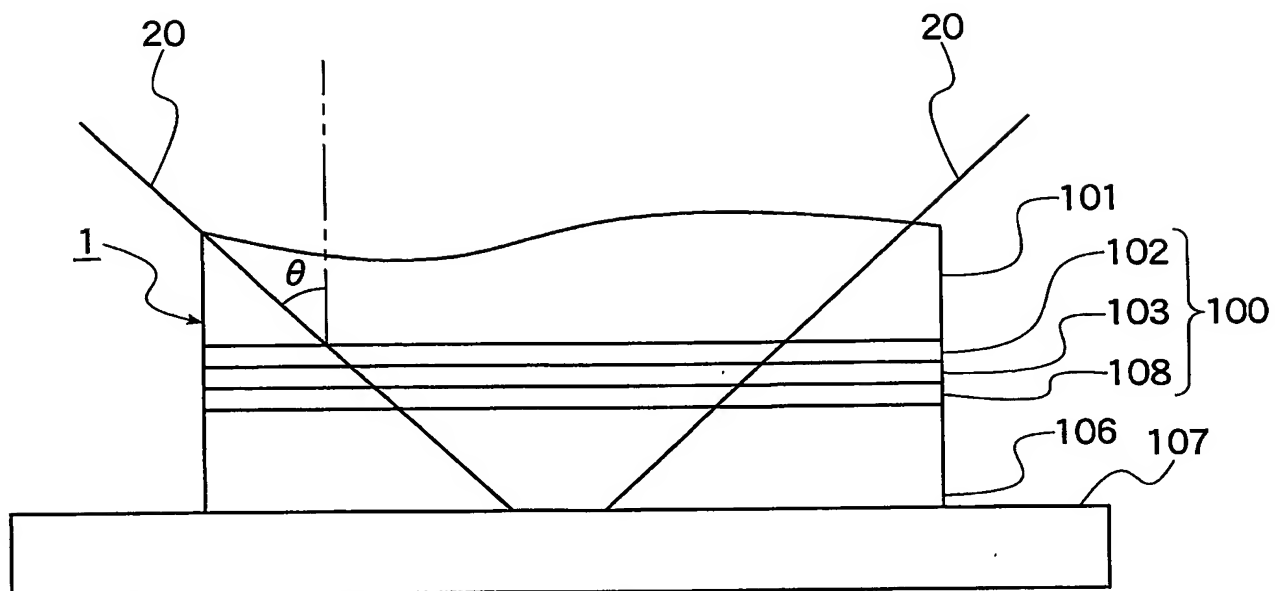
21a～21c, 22a～22c…排出ノズル

23, 24…回収管

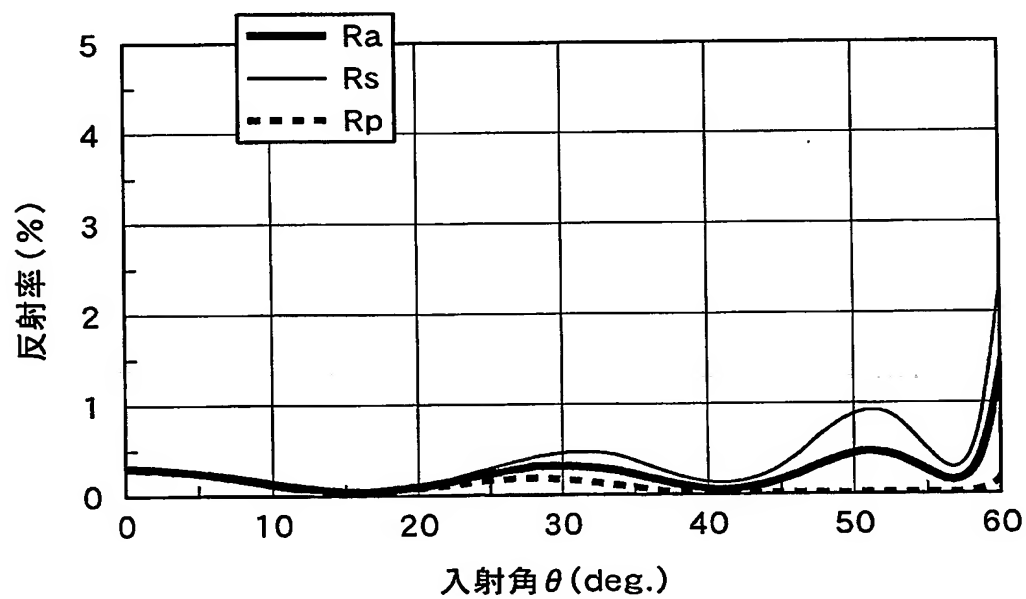
23a, 23b, 24a, 24b…流入ノズル

【書類名】図面

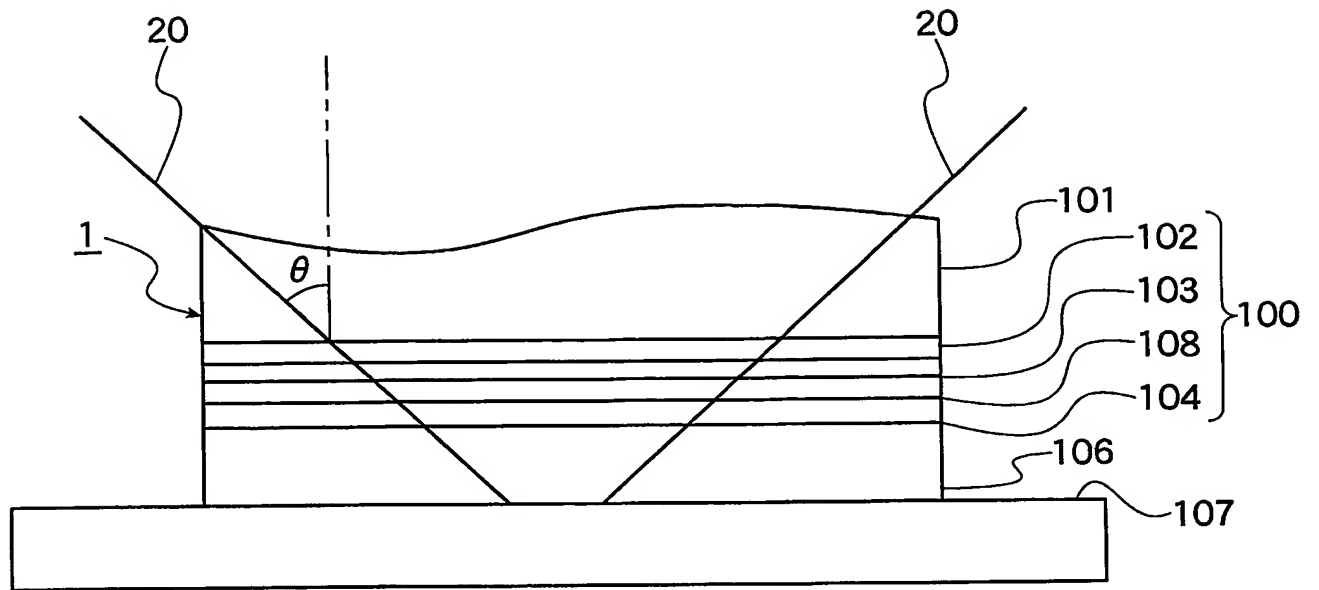
【図 1】



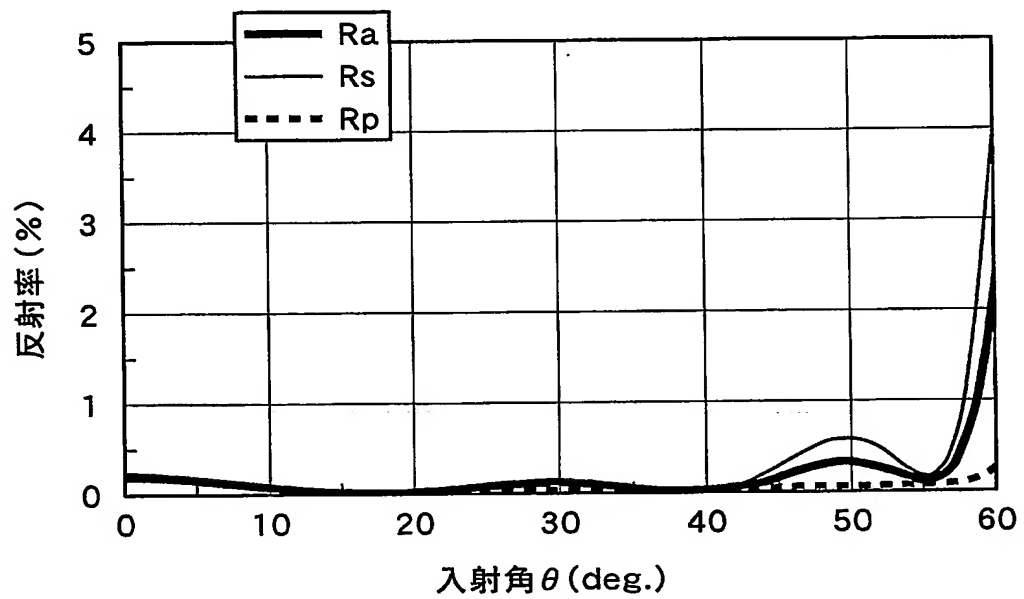
【図 2】



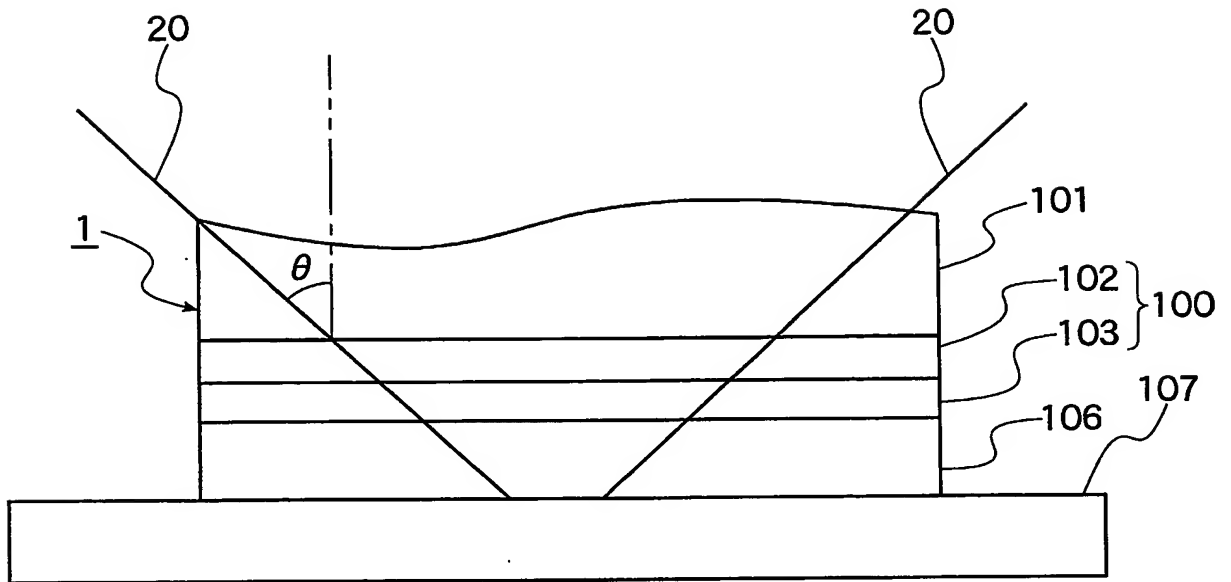
【図 3】



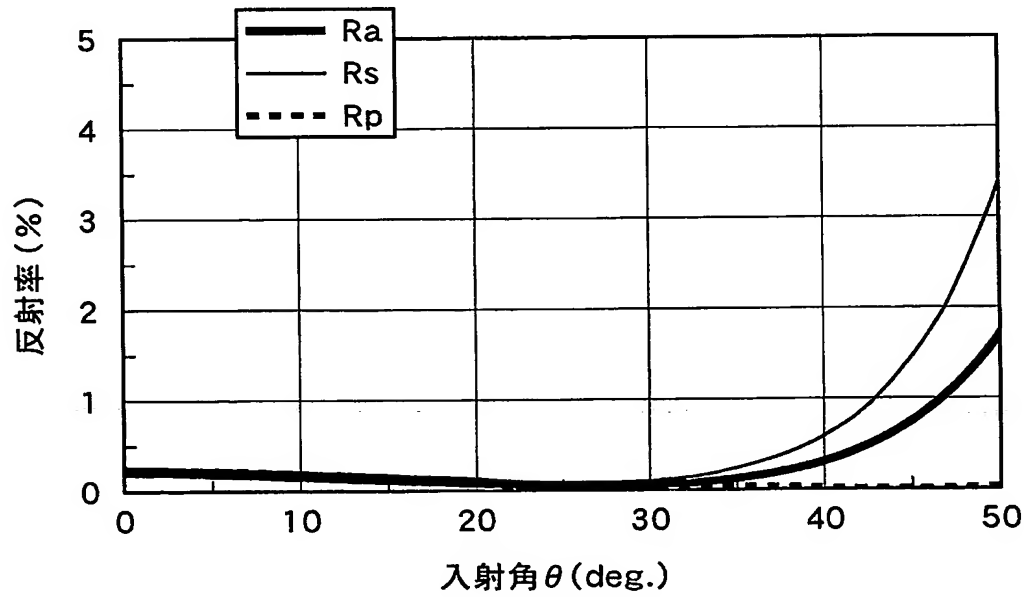
【図 4】



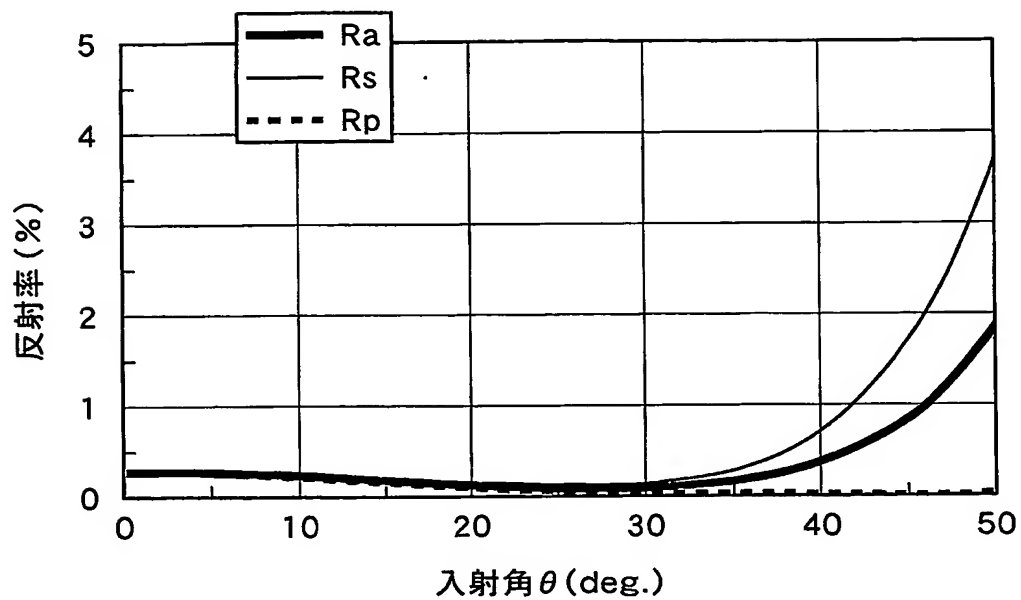
【図 5】



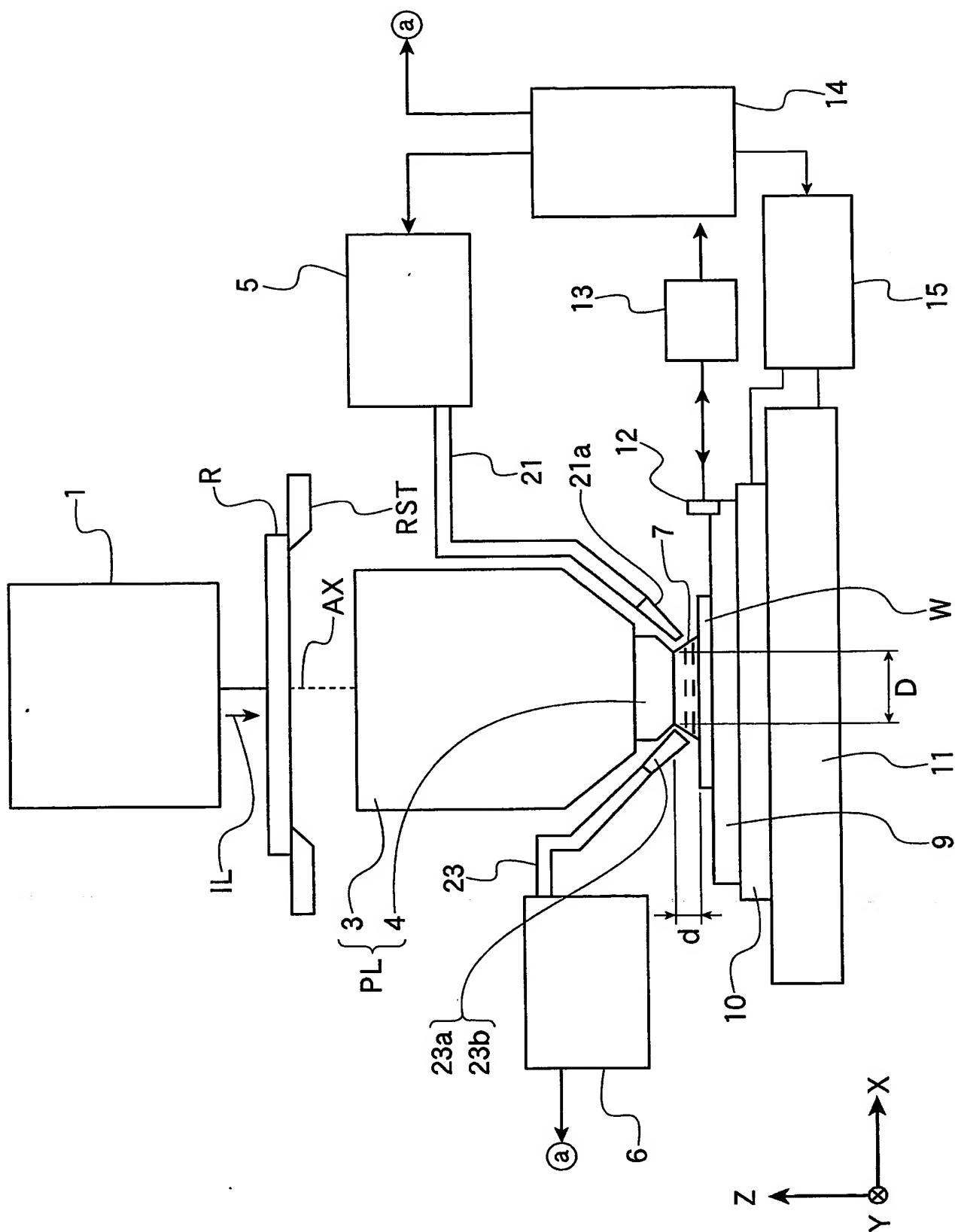
【図 6】



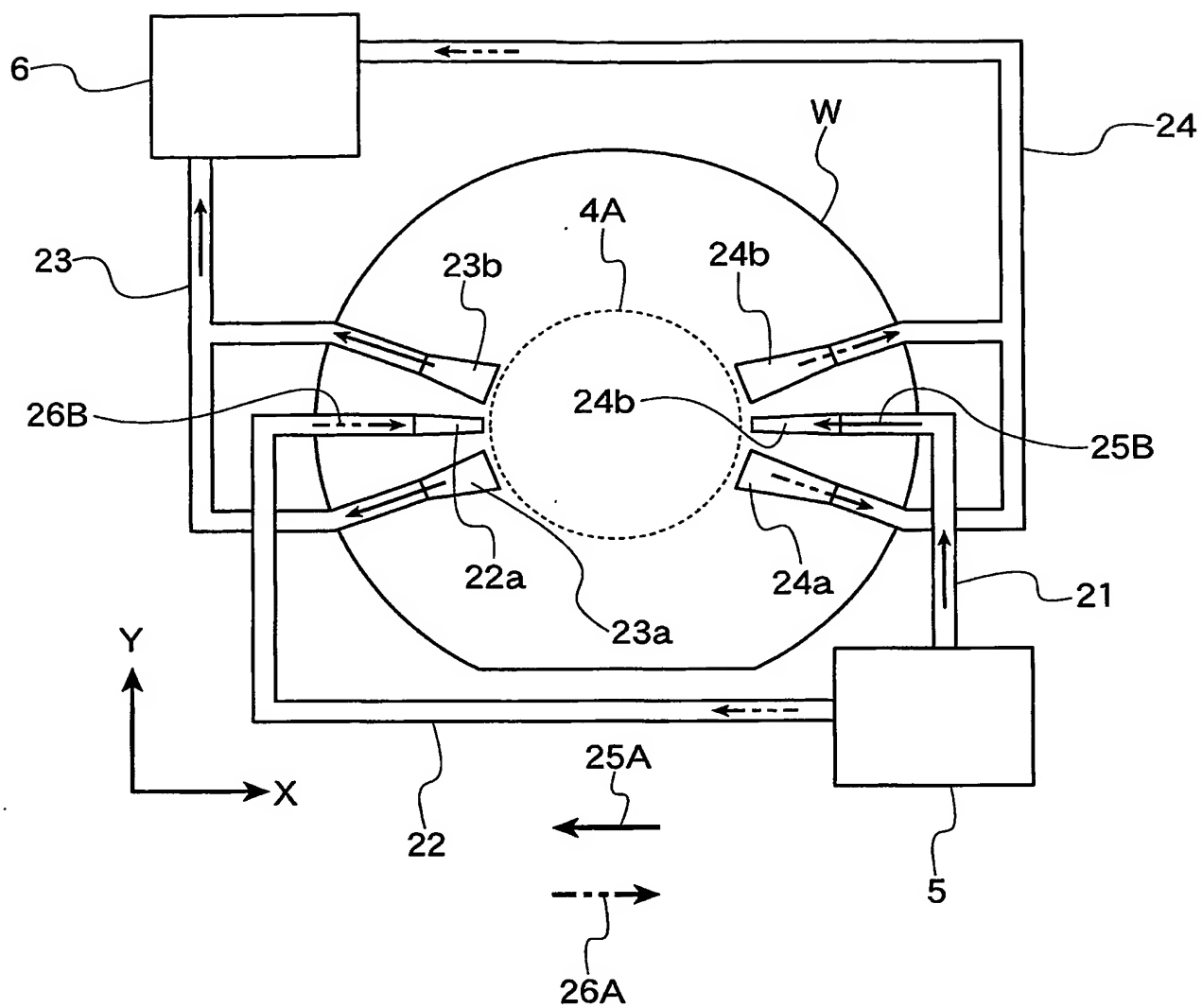
【図 7】



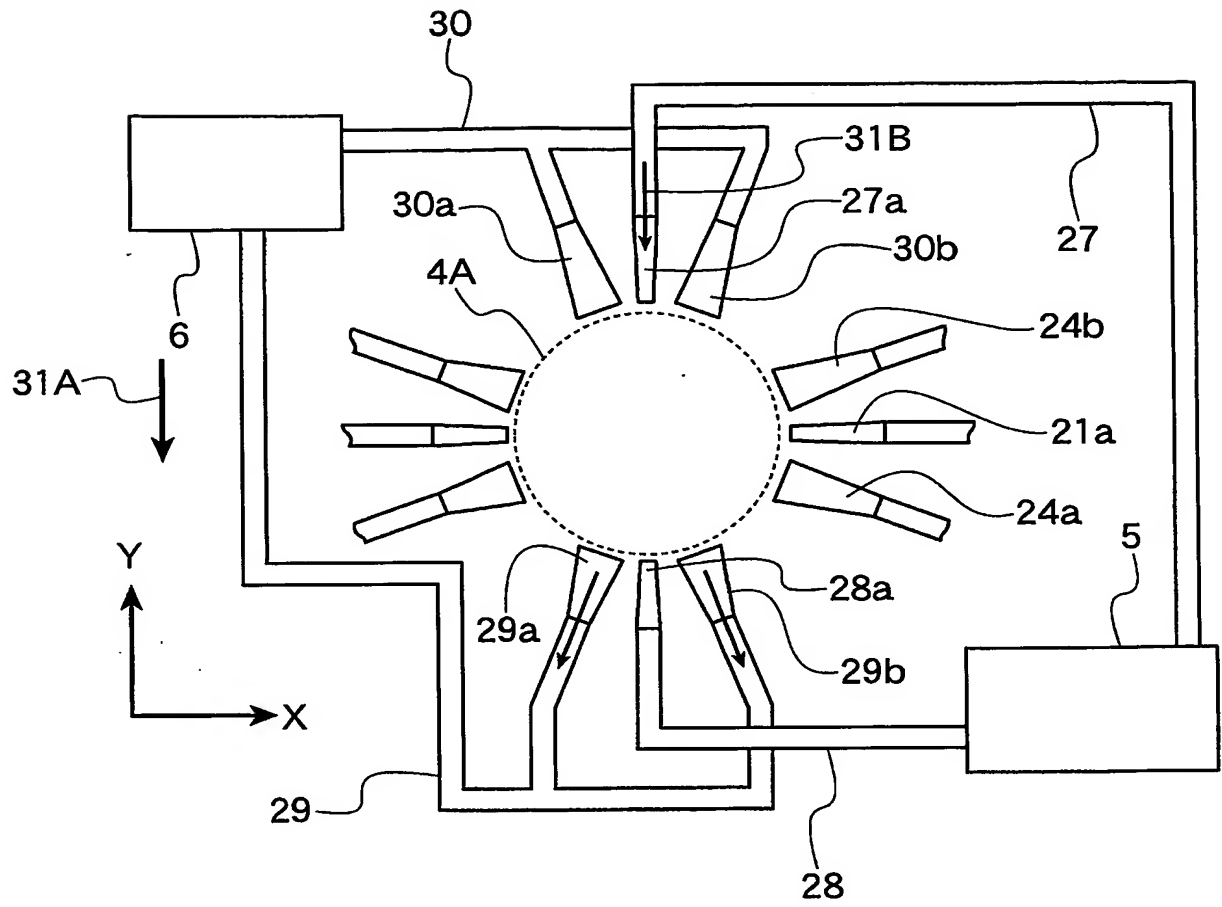
【図8】



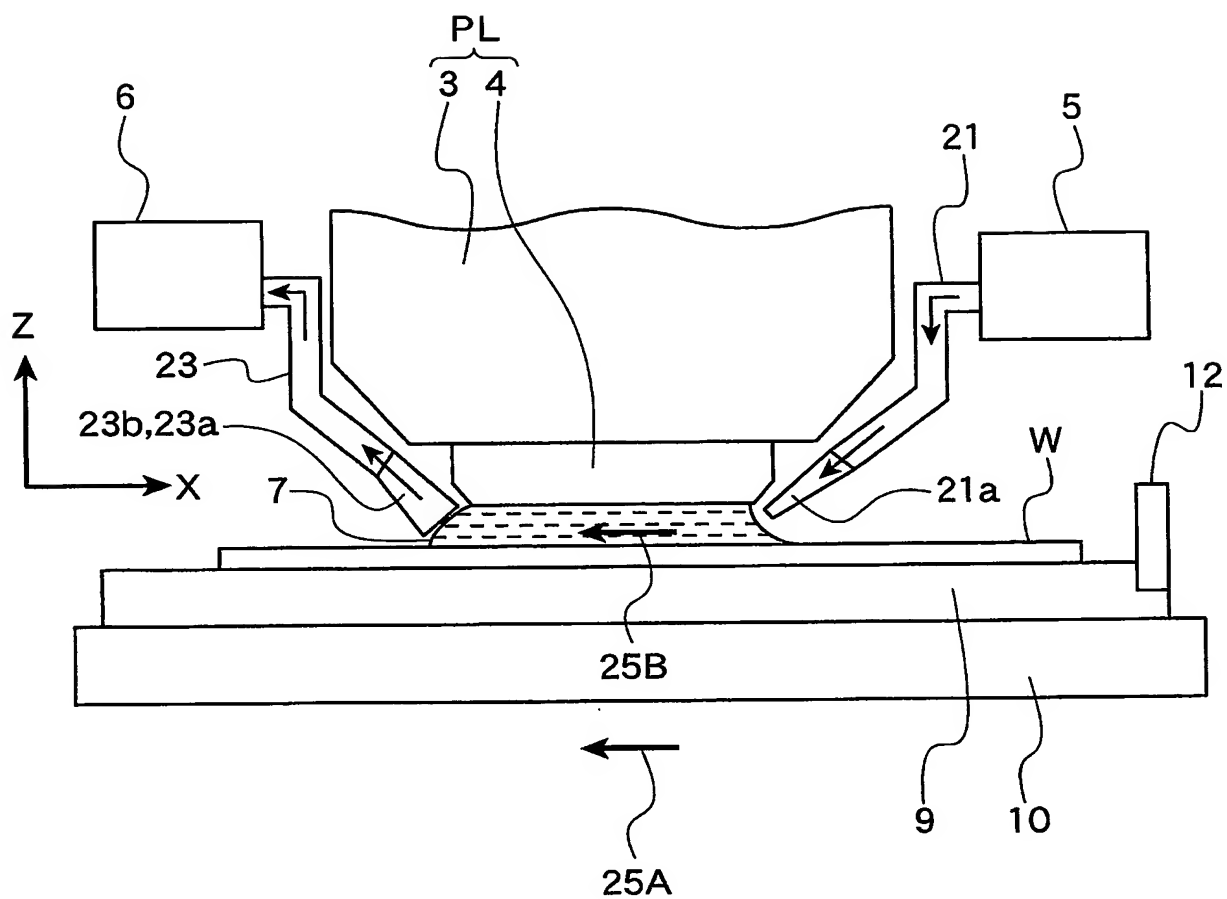
【図 9】



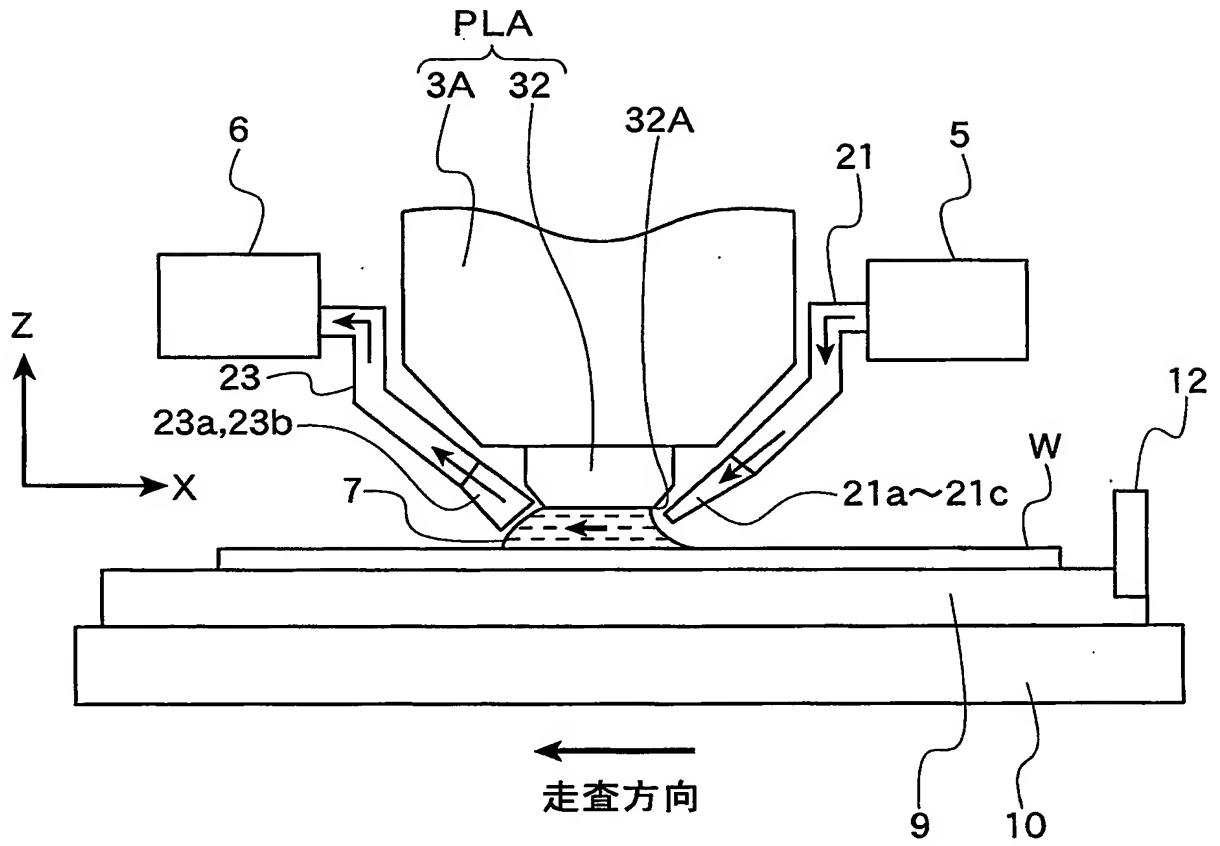
【図 10】



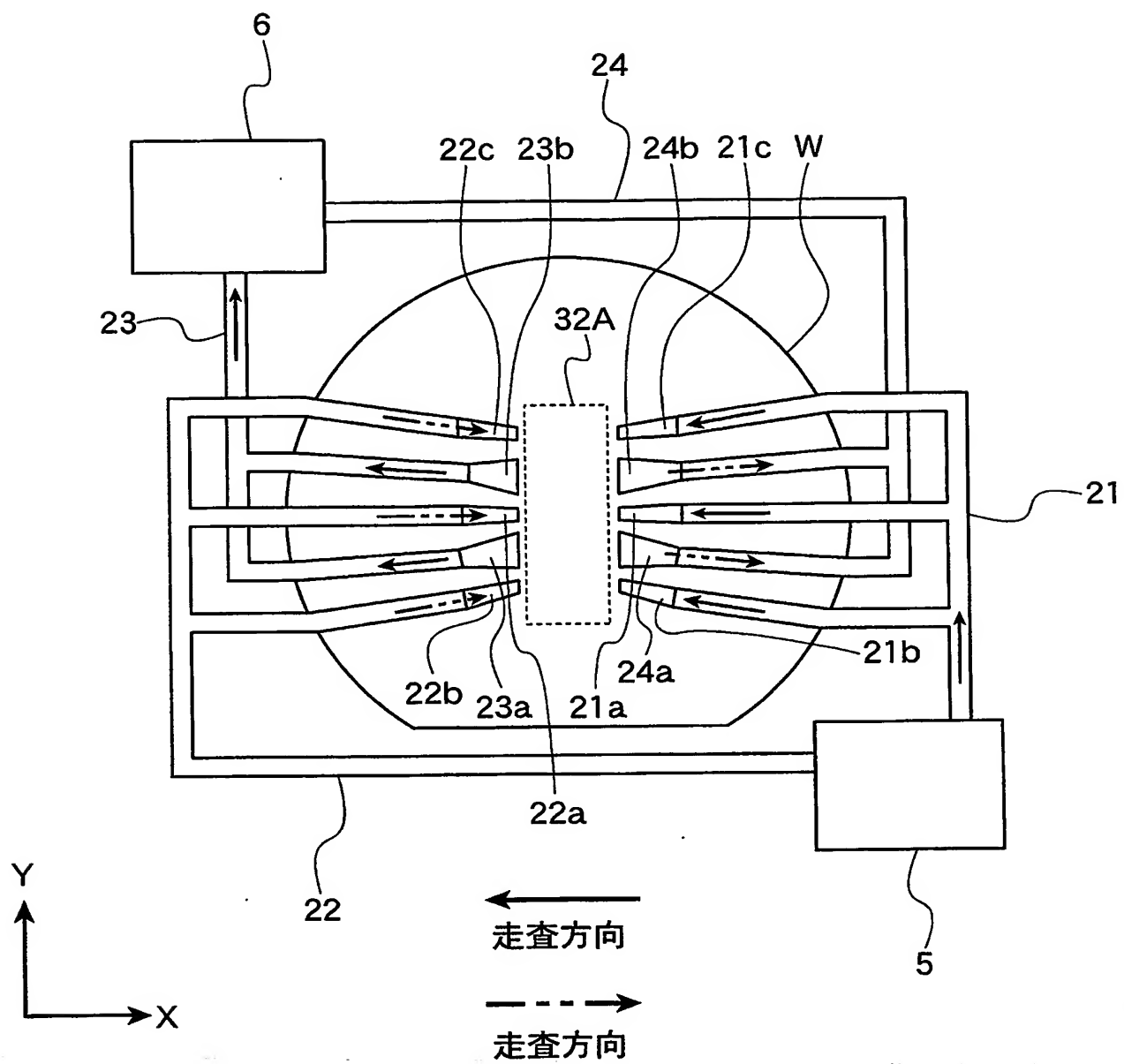
【図 11】



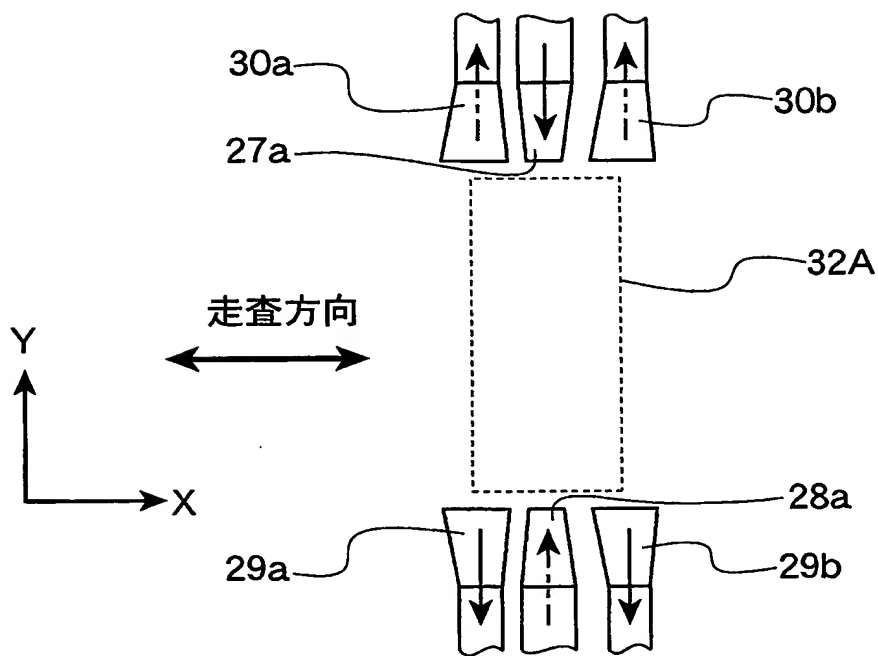
【図 12】



【図 13】



【図 14】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 液浸法を適用した場合に、投影露光装置に搭載している光学素子の先端と液体とが接するために、先端が液体によって浸食され所望の光学性能が得られないという問題がある。

【解決手段】 光学素子 1 は光学基板 101 の表面に多層膜 100 が成膜され、多層膜 100 は液体 106 から保護する保護機能と、露光光源からの入射光 20 が反射されるのを防止する反射防止機能とを備えた光学素子及びそれを用いた投影光学装置を提供する。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-303432
受付番号	50301416993
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年 8月29日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 8月27日

特願 2 0 0 3 - 3 0 3 4 3 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 1 1 2]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区丸の内 3 丁目 2 番 3 号

氏 名 株式会社ニコン